

PATENT
0171-1045P

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: KANEKO, Hideo et al Conf.:
Appl. No.: NEW Group:
Filed: December 2, 2003 Examiner:
For: METHODS OF MANUFACTURING PHOTOMASK
BLANK AND PHOTOMASK

L E T T E R

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

December 2, 2003

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on the following application(s):

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	2002-351465	December 3, 2002
JAPAN	2003-354602	October 15, 2003

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By 
Gerald M. Murphy, Jr., #28,977

GMM/tmr
0171-1045P

P.O. Box 747
Falls Church, VA 22040-0747
(703) 205-8000

Attachment(s)

KANEKO et al
BSKB LLI
703-203-8000
December 2, 2003
0171-1043P
1 OF 2

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

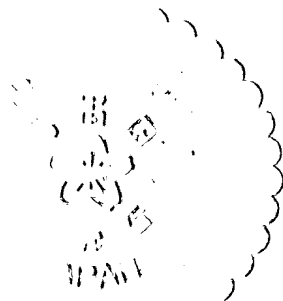
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 2 年 1 2 月 3 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 2 - 3 5 1 4 6 5
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 5 1 4 6 5]

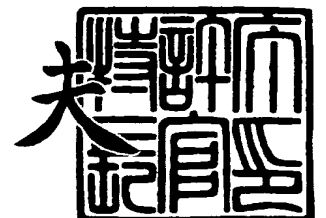
出 願 人
Applicant(s): 信越化学工業株式会社



2 0 0 3 年 8 月 2 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 6 8 9 6 1

【書類名】 特許願

【整理番号】 14222

【提出日】 平成14年12月 3日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 G03F 01/08

【発明者】

 【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 - 1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

 【氏名】 金子 英雄

【発明者】

 【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 - 1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

 【氏名】 稲月 判臣

【発明者】

 【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 - 1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

 【氏名】 塚本 哲史

【発明者】

 【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 - 1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

 【氏名】 茂木 均之

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都新宿区若葉一丁目 2 2 番地 1 号 株式会社オクテック内

 【氏名】 奥村 勝弥

【特許出願人】

 【識別番号】 000002060

 【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079304

【弁理士】

【氏名又は名称】 小島 隆司

【選任した代理人】

【識別番号】 100114513

【弁理士】

【氏名又は名称】 重松 沙織

【選任した代理人】

【識別番号】 100120721

【弁理士】

【氏名又は名称】 小林 克成

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003207

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 フォトマスクブランク及びフォトマスクの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 透明基板上に少なくとも一層の膜を設けてなるフォトマスクブランクの製造方法であって、透明基板上に膜を成膜した後に、上記膜に光を照射することを特徴とするフォトマスクブランクの製造方法。

【請求項 2】 照射する光が閃光ランプ光であることを特徴とする請求項 1 記載のフォトマスクブランクの製造方法。

【請求項 3】 膜をスパッタリングにより成膜することを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のフォトマスクブランクの製造方法。

【請求項 4】 膜が位相シフト膜であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項記載のフォトマスクブランクの製造方法。

【請求項 5】 位相シフト膜がケイ素と少なくとも 1 種のケイ素以外の金属とを含み、更に酸素、炭素又は窒素の少なくとも 1 種を含むことを特徴とする請求項 4 記載のフォトマスクブランクの製造方法。

【請求項 6】 請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項記載のフォトマスクブランクの膜上にフォトリソグラフィ法にてレジストパターンを形成した後、エッチング法にて膜のレジスト非被覆部分を除去し、次いでレジストを除去することを特徴とするフォトマスクの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体集積回路、C C D（電荷結合素子）、L C D（液晶表示素子）用カラーフィルター、及び磁気ヘッド等の微細加工に用いられるフォトマスクブランク及びフォトマスクの製造方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

I C 及び L S I 等の半導体集積回路の製造をはじめとして、広範囲な用途に用いられているフォトマスクは、基本的には透光性基板上にクロム等の遮光膜を所

定のパターンで形成したものである。近年では半導体集積回路の高集積化などの市場要求に伴ってパターンの微細化が急速に進み、これに対して露光波長の短波長化を図ることにより対応してきた。

【0 0 0 3】

しかしながら、露光波長の短波長化は解像度を改善する反面、焦点深度の減少を招き、プロセスの安定性が低下し、製品の歩留まりに悪影響を及ぼすという問題があった。

【0 0 0 4】

このような問題に対して有効なパターン転写法の一つとして位相シフト法があり、微細パターンを転写するためのマスクとして位相シフトマスクが使用されている。

【0 0 0 5】

位相シフトマスクは、透過する部位によって光の位相を変え、位相の異なる光の干渉を利用して微細なパターンを形成するものである。このような位相シフトマスクは、基板上に位相シフト膜をパターン形成してなるもので、位相シフト膜が存在しない基板露出部（第1光透過部）とマスク上のパターン部分を形成している位相シフター部（第2光透過部）とにおいて、両者を透過してくる光の位相差を 180° とすることで、パターン境界部分の光の干渉により、干渉した部分で光強度はゼロとなり、転写像のコントラストを向上させることができるものである。また、位相シフト法を用いることにより、必要な解像度を得る際の焦点深度を増大させることが可能となり、クロム膜等からなる一般的な露光パターンをもつ通常のマスクを用いた場合に比べて、解像度の改善と露光プロセスのマージンを向上させることが可能となる。

【0 0 0 6】

上記位相シフトマスクは、位相シフター部の光透過特性によって、完全透過型位相シフトマスクと、ハーフトーン型位相シフトマスクとに、実用的には大別することができる。完全透過型位相シフトマスクは、位相シフター部の光透過率が基板と同等であり、露光波長に対し透明なマスクである。一方、ハーフトーン型位相シフトマスクは、位相シフター部の光透過率が基板露出部の数%～数十%程

度のものである。

【0 0 0 7】

上記ハーフトーン型位相シフトマスクとしては、構造が簡単な単層型のハーフトーン型位相シフトマスクが提案されており、このような単層型のハーフトーン型位相シフトマスクとして、モリブデンシリサイド酸化物 (MoSiO)、モリブデンシリサイド酸化窒化物 (MoSiON) からなる位相シフト膜を有するものなどが提案されている (例えば、特開平 7-1 4 0 6 3 5 号公報)。

【0 0 0 8】

このような位相シフトマスクを製造する方法としては、位相シフトマスクブランクをリソグラフィ法によりパターン形成する方法が用いられる。このリソグラフィ法は、位相シフトマスクブランク上にレジストを塗布し、電子線又は紫外線により所望の部分のレジストを感光後に現像し、位相シフト膜表面を露出させた後、パターニングされたレジスト膜をマスクとして所望の部分の位相シフト膜をエッチングして基板を露出させる。その後、レジスト膜を剥離することにより位相シフトマスクが得られるものである。

【0 0 0 9】

しかしながら、上記位相シフトマスクブランク等のフォトマスクブランクにおいては、通常、スパッタリングによって位相シフト膜等の膜が成膜されるが、この膜には、膜の成長に従って応力が発生し、これにより基板が歪んでしまうため、得られるフォトマスクブランクには反りが発生する。このフォトマスクブランクをパターニングしてフォトマスクを製造すると、膜をパターニングした後に応力が解放されるため、基板の反りが成膜前の状態にある程度戻り、基板の平坦度が変化してしまう。この変化により、パターン露光時の設計と実際に出来上がったマスクとの間でパターンの寸法が変化してしまい、この寸法変化は、マスクパターンが微細なほど影響が大きくなってしまうという問題がある。また、フォーカス位置のずれを生じさせることもある。

【0 0 1 0】

また、フォトマスクブランクからフォトマスクを製造する工程においては、表面の汚れ、異物等を洗浄するために硫酸等の酸やアンモニア水、アンモニアと過

酸化水素水の混合液等のアルカリ溶液を用いるが、フォトマスクブランクやフォトマスクに用いられる膜は、酸、アルカリ等に対する耐薬品性が十分ではない場合が多く、特に、位相シフト膜にはアルカリ処理によって位相差が変化してしまうという問題がある。

【0011】

【特許文献1】

特開平7-140635号公報

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記問題点を解決するためになされたもので、反りが小さく、酸やアルカリに対する耐薬品性が高い高品位なフォトマスクブランク及びフォトマスクを製造する方法を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

本発明者は、上記課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、透明基板上に膜を成膜した後に、この膜に光、特に閃光ランプ光を照射することにより、フォトマスクブランクの反りが小さくなると共に、膜の酸やアルカリに対する耐薬品性が向上することを見出し、本発明をなすに至った。

【0014】

即ち、本発明は、下記のフォトマスクブランク及びフォトマスクの製造方法を提供する。

請求項1：

透明基板上に少なくとも一層の膜を設けてなるフォトマスクブランクの製造方法であって、透明基板上に膜を成膜した後に、上記膜に光を照射することを特徴とするフォトマスクブランクの製造方法。

請求項2：

照射する光が閃光ランプ光であることを特徴とする請求項1記載のフォトマスクブランクの製造方法。

請求項3：

膜をスパッタリングにより成膜することを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のフォトマスクブランクの製造方法。

請求項 4：

膜が位相シフト膜であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項記載のフォトマスクブランクの製造方法。

請求項 5：

位相シフト膜がケイ素と少なくとも 1 種のケイ素以外の金属とを含み、更に酸素、炭素又は窒素の少なくとも 1 種を含むことを特徴とする請求項 4 記載のフォトマスクブランクの製造方法。

請求項 6：

請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項記載のフォトマスクブランクの膜上にフォトリソグラフィ法にてレジストパターンを形成した後、エッチング法にて膜のレジスト非被覆部分を除去し、次いでレジストを除去することを特徴とするフォトマスクの製造方法。

【0015】

本発明によれば、フォトマスクブランクの反りを低減することができると共に、フォトマスクブランクやフォトマスクの膜の酸やアルカリに対する耐薬品性を改善すること、特に、位相シフト膜のアルカリ処理による位相差の変化を抑えることができる。

【0016】

以下、本発明について更に詳しく説明する。

本発明のフォトマスクブランクの製造方法は、石英、 CaF_2 等の露光光が透過する透明基板上に、位相シフト膜、遮光膜、反射防止膜等の膜を成膜した後に、この膜に光、好ましくは閃光ランプ光を照射するものである。

【0017】

位相シフト膜、遮光膜、反射防止膜等の膜に光を照射することで、これらの膜の膜質を改善することができる。膜質が改善される理由は、まだ定かではなく、これに限定されるものではないが、光の吸収、急激な膜の温度変化、或いはそれらが組み合わさり、膜の原子の結合状態、欠陥の量、表面組成（例えば、酸化度

や窒化度)等が変化したことによるものと考えられる。

【0018】

照射する光としては、閃光ランプ光、ハロゲンランプ光等が挙げられるが、中でも閃光ランプ光の照射が、効果が大きいと好ましい。ここで、閃光ランプとは、キセノン等のガスをガラス等の光を通す材料でできた管に封入し、これに高電圧を印加することによって、電子、イオン、プラズマなどの荷電粒子が高電圧のもとで電子などのようなイオン化現象によって急激に増加して大きな電流を生じ、そのときに発生する光を光源としたランプである。

【0019】

光の照射は、このようなランプに電圧を印加することによって発生する光を照射すればよいが、照射する光が強すぎるとアブレーションを引き起こしたり、膜が飛散したりするおそれがあり、照射する光が弱すぎると膜質の改善効果が少なくなるおそれがあるので、適切な強度で照射する必要がある。その照射強度は膜の種類や組成によって異なるが、例えば、キセノン閃光ランプを用いる場合、ランプに単位面積当たり $0.1 \sim 100 \text{ kJ/cm}^2$ の電気エネルギーを供給することにより発生する光を、基板上に成膜した膜から $0 \sim 100 \text{ cm}$ 程度の距離で照射することが好ましい。

【0020】

また、光照射の時間は短くすることが好ましく、短くすることで、基板をあまり加熱せずに膜のみを改質することができる。特に、光の照射時間を1秒以下、好ましくは 0.1 秒以下とすることが好ましい。

【0021】

光を照射するときの雰囲気はアルゴン等の不活性ガス中、窒素中、酸素中、これらガスの2種以上の混合ガス中、真空中、大気中など特に制約はないが、膜の酸化、窒化等を望むときは、酸素、窒素を含む雰囲気中で、膜の酸化、窒化を嫌うときは不活性ガス中又は真空中で光を照射すればよい。

【0022】

本発明において、成膜した膜に光を照射する場合、1回で照射が完了するように照射しても、複数回に分けて照射してもよい。また、膜を多層構造にする場合

には、膜を成膜する毎に照射することも、複数の膜を成膜してからまとめて照射することも可能である。特に、基板に位相シフト膜を成膜し、更に遮光膜や反射防止膜、例えばCr膜等の金属膜を形成した位相シフトマスクブランクを製造する場合は、位相シフト膜を形成した後に光を照射し、その後に金属膜を形成することが好ましい。

【0023】

一方、基板への位相シフト膜、遮光膜、反射防止膜等の成膜には、公知の方法を用いることが可能であるが、本発明においては、スパッタリング法により膜を成膜したのに対する反りの低減や耐薬品性向上の効果が大きいと好ましい。スパッタリングの方法としては、膜に酸素、窒素、炭素等の軽元素を含有させるときには、反応性スパッタリング法が好ましく、所定の組成のターゲットを用い、必要とする上記軽元素を含むスパッタリングガス雰囲気下でスパッタリングすることにより成膜することができる。

【0024】

この場合、膜を成膜する際のスパッタリングガスとしては、アルゴン等の不活性ガスに酸素、窒素、各種酸化窒素、各種酸化炭素等の酸素、窒素、炭素等を含むガスを成膜される膜が所望の組成となるように適宜添加することができる。

【0025】

また、スパッタリング方式としては、直流(DC)電源を用いたものでも、高周波(RF)電源を用いたものでもよく、またマグネトロンスパッタリング方式であっても、コンベンショナル方式であってもよい。なお、成膜装置は通過型でも枚葉型でも構わない。

【0026】

本発明において、光を照射する膜は、フォトマスクブランクとして基板上に成膜する膜であれば特に限定されず、位相シフト膜、遮光膜、反射防止膜等を挙げることができるが、特に位相シフト膜が好ましく、とりわけ露光光に対する吸収率が基板より大きいハーフトーン型の位相シフト膜は、薬液処理によるわずかな膜の変化を嫌うため、光照射の効果が大きく好ましい。

【0027】

位相シフト膜としては、例えばケイ素と少なくとも1種以上のケイ素以外の金属とを含むもの、更にはこれらに酸素、窒素、炭素のいずれか、又は2種以上を含むものが好ましい。また、上記ケイ素以外の金属としてはW、Mo、Ti、Ta、Zr、Hf、Nb、V、Co、Cr又はNi等が挙げられるが、Moをベースにしたものが反りの低減や耐薬品性向上の効果が大きく、特にモリブデンシリサイド酸化物(MoSiO)、モリブデンシリサイド窒化物(MoSiN)、モリブデンシリサイド炭化物(MoSiC)、モリブデンシリサイド酸化窒化物(MoSiON)、モリブデンシリサイド酸化炭化物(MoSiOC)又はモリブデンシリサイド酸化窒化炭化物(MoSiONC)からなることが好ましい。このようなモリブデンシリサイド系の位相シフト膜は、ターゲットとしてMoSi等を用いた反応性スパッタリング法により成膜することができる。

【0028】

また、位相シフト膜の厚さは、位相シフトマスク使用時の露光波長や位相シフト層の透過率や位相シフト量等によっても異なるが、通常50～200nm、特に50～130nmであることが好ましい。

【0029】

なお、位相シフト膜上に、遮光膜を設けること、更には遮光膜からの反射を低減させる反射防止膜を形成することもできる。

【0030】

この場合、遮光膜又は反射防止膜としてはクロム又はクロムと共に酸素、炭素及び窒素から選ばれる一種以上の元素を含むクロム化合物等のクロム系の膜又はこれらを積層したものを用いることができる。

【0031】

このようなCr系遮光膜又はCr系反射防止膜は、例えば、クロム単体又はクロムに酸素、窒素、炭素のいずれか又はこれらを組み合わせて添加したクロム化合物をターゲットとして用い、スパッタリングガスとしては、アルゴン等の不活性ガスに酸素、窒素、各種酸化窒素、各種酸化炭素、メタン等の炭化水素等を成膜される膜が所望の組成になるように適宜添加したものを用い、反応性スパッタリングすることにより成膜することができる。

【0032】

位相シフトマスクを製造する場合、具体的には、上記のようにして基板上に位相シフト膜を形成した位相シフトマスクブランクに、更にレジスト膜を形成し、レジスト膜をリソグラフィ法によりパターンニングし、更に、位相シフト膜をエッチングした後、レジスト膜を剥離する方法が採用し得る。この場合、レジスト膜の塗布、パターンニング（露光、現像）、エッチング、レジスト膜の除去は、公知の方法によって行うことができる。

【0033】

なお、本発明のフォトマスクブランク及びフォトマスクの製造方法によれば、光を照射することによって、耐薬品性や応力を改善できるだけでなく、フォトマスクを使用する際の露光時の照射耐性を改善することも可能であり、膜がハーフトーン型の位相シフト膜の場合、透過率を調整することも可能である。

【0034】

【実施例】

以下、実施例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。

【0035】

[実施例1]

6"の角形石英基板上にMoSiONからなる位相シフト膜を、ターゲットにMoSi、スパッタリングガスとしてN₂とO₂を用いて反応性DCスパッタ法にて、位相差が180°となるように膜厚を調整して成膜した。この位相シフト膜の膜厚は1,030 Å、透過率は248 nmの光で6.3%であった。膜の反りは、圧縮応力による0.91 μmの反りであった。なお、反りはニデック社製FT-900を用いて測定した（以下同じ）。

【0036】

次に、この位相シフト膜に、単位面積当たり15 kJ/cm²の電気エネルギーを供給したキセノン閃光ランプからの光をAr雰囲気中で基板上の位相シフト膜に約30 cmの距離から膜全体に照射して位相シフトマスクブランクを得た。この位相シフトマスクブランクの反りを測定したところ、引張応力による0.2

9 μm の反りであった。

【0037】

また、上記と同様の方法で製造した位相シフトマスクブランクを29%のアンモニア水と31%の過酸化水素水と純水とを体積比で1:1:20で混合したアルカリ液に、30℃で10分間浸漬した後の位相差を測定したところ、浸漬前後の位相差の変化量は、キセノン閃光ランプ光を照射していないものが4.9°であったのに対して0.5°以下であった。なお、位相測定にはレーザーテック社製のMPM248を用いた。

【0038】

[実施例2]

実施例1と同様の方法で、基板上に位相シフト膜を成膜し、この膜の反りを測定したところ圧縮応力による0.94 μm の反りであった。次に、この位相シフト膜に、ハロゲンランプからの光をAr雰囲気中で基板上の位相シフト膜に約30cmの距離から膜全体に10秒間照射して位相シフトマスクブランクを得た。この位相シフトマスクブランクの反りを測定したところ、圧縮応力による0.86 μm の反りであった。

【0039】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、反りが小さく、酸やアルカリに対する耐薬品性が高い高品質なフォトマスクブランク及びフォトマスクが得られる。

【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 透明基板上に少なくとも一層の膜を設けてなるフォトマスクブランクの製造方法であって、透明基板上に膜を成膜した後に、上記膜に光を照射することを特徴とするフォトマスクブランクの製造方法。

【効果】 以上説明したように、本発明によれば、反りが小さく、酸やアルカリに対する耐薬品性が高い高品質なフォトマスクブランク及びフォトマスクが得られる。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 3 5 1 4 6 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 0 6 0]

- 1 . 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 2 日
 [変更理由] 新規登録
 住 所 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号
 氏 名 信越化学工業株式会社

- 2 . 変更年月日 2 0 0 3 年 4 月 1 1 日
 [変更理由] 名称変更
 住所変更
 住 所 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号
 氏 名 信越化学工業株式会社